

2



US5466552

Biblio Desc Claims Page 1

**Ferrite carrier for electrophotographic developer and developer containing the carrier**

Patent Number: ☐ US5466552  
Publication date: 1995-11-14  
Inventor(s): SATO YUJI (JP); HONJO TOSHIO (JP); KAYAMOTO KANAO (JP); OGATA MASAHIRO (JP); SHIMIZU KOUICHI (JP)  
Applicant(s): POWDERTECH CO LTD (JP)  
Requested Patent: ☐ JP7333910  
Application Number: US19940292886 19940819  
Priority Number (s): JP19940147008 19940607  
IPC Classification: G03G9/107  
EC Classification: G03G9/107  
Equivalents: DE69505458D, DE69505458T, ☐ EP0686886, B1, JP3238006B2

**Abstract**

A ferrite carrier for electrophotographic developers which comprises a lithium-based ferrite having the general formula  $(\text{Li}_2\text{O})_x(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{100-x}$  wherein x is not more than 16.7 mole % and a part of  $\text{Li}_2\text{O}$  and/or  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  is substituted with at least one member selected from the group consisting of alkaline earth metal oxides.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

2 a

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第3238006号

(P3238006)

(45) 発行日 平成13年12月10日 (2001. 12. 10)

(24) 登録日 平成13年10月5日 (2001. 10. 5)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	FI	
G 0 3 G	9/107	G 0 3 G	9/08
	9/08	H 0 1 F	1/36
	9/113	G 0 3 G	9/10
H 0 1 F	1/00		3 2 1
1/36			3 5 1
		H 0 1 F	1/00
			Z
			請求項の数 5 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平6-147008  
(22) 出願日 平成6年6月7日 (1994. 6. 7)  
(65) 公開番号 特開平7-333910  
(43) 公開日 平成7年12月22日 (1995. 12. 22)  
審査請求日 平成12年3月30日 (2000. 3. 30)

(73) 特許権者 000231970  
パウダーテック株式会社  
千葉県柏市十余二217番地  
(72) 発明者 佐藤 祐二  
千葉県柏市十余二217番地パウダーテック株式会社内  
(72) 発明者 本庄 俊夫  
千葉県柏市十余二217番地パウダーテック株式会社内  
(72) 発明者 茅本 金男  
千葉県柏市十余二217番地パウダーテック株式会社内  
(74) 代理人 100086287  
弁理士 伊東 哲也

審査官 菅野 芳男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子写真現像剤用フェライトキャリアおよび該キャリアを用いた現像剤

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】  $(Li_xO)_1(Fe_2O_3)_{1-x}$  において、 $x$  が 5 ~ 16.7 mol % の範囲で、上記式の  $Li_xO$  および/または  $Fe_2O_3$  の一部をアルカリ土類金属酸化物から選ばれる少なくとも一種で置換したことを特徴とする電子写真現像剤用フェライトキャリア。

【請求項2】 前記アルカリ土類金属酸化物が  $MgO$ 、 $CaO$ 、 $SrO$  または  $BaO$  である請求項1に記載の電子写真現像剤用フェライトキャリア。

【請求項3】 前記  $MgO$ 、 $CaO$ 、 $SrO$  または  $BaO$  の置換量が、3 ~ 15 mol % の範囲にある請求項2に記載の電子写真現像剤用フェライトキャリア。

【請求項4】 請求項1、2 または 3 に記載のキャリア表面に樹脂被覆したことを特徴とする電子写真現像剤用フェライトキャリア。

2

【請求項5】 請求項1 から 4 に記載のフェライトキャリアとトナーとからなる電子写真現像剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、複写機、プリンター等に使用される二成分系電子写真現像剤用キャリアおよび該キャリアを用いた現像剤に関する。

【0002】

【従来の技術】 電子写真法に使用される二成分系現像剤はトナーとキャリアより構成されており、キャリアは現像ボックス内でトナーと混合攪拌され、トナーに所望の電荷を与え、電荷を帯びたトナーを感光体上の静電潜像に運び、トナー像を形成させる担体物質である。

【0003】 キャリアはマグネット上に残り、再び現像ボックスに戻り、新たなトナーと再び混合攪拌され、繰

BEST AVAILABLE COPY

り返し使用される。

【0004】従って、現像剤としては所望の画像特性（画像濃度、カブリ、白斑（キャリア飛散）、階調性、解像力等）を、初期から耐刷期間中変化が少なく、安定して維持するためには、当然のことながら、キャリアの特性が使用期間中、変化が生じることがなく、かつ安定であることが要求されている。

【0005】近年、二成分系現像方式において、高画質画像を得るため従来の酸化被膜鉄粉あるいは樹脂被覆鉄粉の代わりに、 $\text{MO}_a \cdot \text{M}'\text{O}_b$  ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )<sub>x</sub> (こ 10  
ここでM, M'は金属元素、a, b, xは整数を示す)で代表されるソフトフェライト、例えばNi-Znフェライト、Mn-ZnフェライトあるいはCu-Znフェライト等のキャリアが用いられてきた。これらのソフトフェライトキャリアは、従来から用いられている鉄粉キャリアに比べ高画質画像を得るのに有利な特質を多く持っているが、最近、環境規制が厳しくなり、Ni、Cu、Znなどの金属が敬遠されるようになってきた。

【0006】環境に優しいという点から言えば、従来から用いられている鉄粉キャリアやマグネタイトキャリア 20  
などもあるが、これらのキャリアでも上記フェライトキャリア並みの画質及び寿命を得ることは難しい。このような点から、フェライトキャリアが使用されるようになり、鉄粉キャリアに比べて長寿命にはなったものの、さらに長寿命化が望まれている。

【0007】また、環境に優しいという観点から見れば、従来から提案されているフェライトキャリアの中にLi-Mn系フェライトがあるが、Liは温度、湿度などの周囲環境の影響を受けやすく、特性が大きく変化するために実用化されていない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、これら従来技術の課題を解消し、画質および耐久性に優れ、環境に優しく、長寿命でかつ環境安定性に優れた電子写真現像剤用キャリアを提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明者らはこれらの課題を解決すべく検討を進めた結果、Li系フェライトに所定量のアルカリ土類金属酸化物を置換することにより、上記目的が達成できることを見出し本発明 40  
を完成するに至った。

【0010】すなわち、本発明は $(\text{Li}_2\text{O})_x(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{1-x}$ において、xが5~16.7mol%の範囲で、上記式の $\text{Li}_2\text{O}$ および/または $\text{Fe}_2\text{O}_3$ の一部をアルカリ土類金属酸化物から選ばれる少なくとも一種で置換したことを特徴とする電子写真現像剤用フェライトキャリアにある。

【0011】以下、本発明を詳細に説明する。

【0012】Liフェライトキャリアの組成は一般的に下記式で示される。

【0013】

$(\text{Li}_2\text{O})_x(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{1-x}$

上記式において、xの値は、5~16.7mol%である。化学量論的フェライトであるxの値が16.7mol%を超える場合には環境依存性が大きくなり、高温・高湿下と低温・低湿下で画像が大きく変化し好ましくない。

【0014】また、 $\text{Li}_2\text{O}$ の量が16.7mol%以下であれば環境変動における帯電量変化は従来からのCu-ZnやNi-Znフェライトキャリアとはほぼ同等であり、現像剤にとって最も条件の悪い高温・高湿下の耐久試験においては従来のフェライトキャリアより安定したものが得られる。

【0015】しかし、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ に対し $\text{Li}_2\text{O}$ 量が相対的に減少してくるとキャリア粒子間で磁化のバラツキが生じやすくなり画像上に白斑が生じる、いわゆるキャリア飛散が認められる。

【0016】本発明においては、上記式の $\text{Li}_2\text{O}$ および $\text{Fe}_2\text{O}_3$ の1種または2種の一部をアルカリ土類金属酸化物、好ましくは $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ または $\text{BaO}$ から選ばれる少なくとも一種の酸化物で置換したものである。このように、リチウムフェライトの一部をアルカリ土類金属酸化物で置換することによりキャリア粒子間の磁化のバラツキを減少させキャリア飛散を大幅に減少させることができ、かつ環境変動による帯電量安定性の優れた、環境にやさしいフェライトキャリアを発明するに至った。

【0017】これらのアルカリ土類金属酸化物の置換量は、3~15mol%の範囲が好ましい。置換量が3mol%以下では、上記した効果が十分に得られないという点で好ましくない。また置換量が15mol%以上では、磁化が低下して好ましくない。

【0018】本発明のフェライトキャリアの粒径は平均粒径15~200 $\mu\text{m}$ 程度のものであり、さらに好ましくは平均粒径20~150 $\mu\text{m}$ である。特に好ましくは平均粒径20~100 $\mu\text{m}$ である。平均粒径が15 $\mu\text{m}$ 未満になるとキャリア粒子の分布において微粉が多くなり、1粒子当たりの磁化が低くなり、現像の際にキャリア飛散が生じる。また、キャリア平均粒子が200 $\mu\text{m}$ を超えると、キャリアの比表面積が低下し、現像の際にトナー飛散が生じ、またベタ黒部の再現が悪く好ましくない。

【0019】次に、本発明のフェライトキャリアの製造方法について簡単に述べる。

【0020】Li系フェライトにおいて、 $\text{Li}_2\text{O}$ または最終的に $\text{Li}_2\text{O}$ となる $\text{Li}_2\text{CO}_3$ が5~16.7mol%、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ および最終的にアルカリ土類金属酸化物となるアルカリ土類金属添加物、好ましくは3~15mol%（例えばアルカリ土類金属酸化物、炭酸塩、水酸化物を言う）の合計が100mol%となるよ 50

うに適量配合し、通常、水を加え、湿式ボールミルまたは湿式振動ミル等で1時間以上、好ましくは1~20時間粉碎混合する。このようにして得られたスラリーを乾燥し、さらに粉碎した後700~1200℃の温度で仮焼成する。見掛密度をさらに下げたい場合等は仮焼成の工程を省いてもよい。仮焼成後さらに湿式ボールミルまたは湿式振動ミル等で15μm以下、好ましくは5μm以下、さらに好ましくは2μm以下に粉碎した後、必要に応じ分散剤、バインダー等を添加し、粘度調整後、造粒し、1000~1500℃の温度で1~24時間保持し、本焼成を行なう。

【0021】この焼成物を、粉碎し、分級する。なお、さらに必要に応じ還元を若干行なった後に表面を低温で再酸化してもよい。

【0022】次に、このようにして得られた本発明のフェライトキャリアの表面を樹脂で被覆する。Li系フェライト粒子の被覆に用いられる樹脂としては、各種の樹脂を用いることは可能である。正荷電性トナーに対しては、例えばフッ素系樹脂、フッ素アクリル系樹脂、シリコン系樹脂等を用いることができ、好ましくは縮合型のシリコン系樹脂がよい。また、逆に負荷電性トナーに対しては例えばアクリル・スチレン系樹脂、アクリル・スチレン系樹脂とメラミン系樹脂の混合樹脂およびその硬化樹脂、シリコン系樹脂、シリコンアクリル変性樹脂、エポキシ系樹脂、ポリエステル系樹脂等が挙げられ、好ましくはアクリル・スチレン系樹脂とメラミン系樹脂の硬化樹脂および縮合型のシリコン系樹脂がよい。また必要に応じ荷電制御剤または抵抗制御剤等を添加してもよい。

【0023】このような樹脂の被覆量としては、キャリア芯材に対して0.05~10.0wt%が好ましく、特に0.1~7.0wt%が好ましい。樹脂量が0.05wt%未満ではキャリア表面に均一な被覆層を形成することができず、また10wt%を超えると被覆層が厚くなりすぎ、キャリア粒子同士の造粒が発生し、均一なキャリア粒子が得られない傾向にある。

【0024】また、樹脂コーティング方法としては、樹脂を溶剤に希釈し、キャリア芯材の表面に被覆するのが一般的である。ここに用いられる溶剤は、各樹脂に可溶なものであればよく、有機溶剤に可溶性のある樹脂である場合は、トルエン、キシレン、セルソルブブチルアセテート、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メタノール等が挙げられ、水溶性樹脂またはエマルジョンタイプであれば水を用いればよい。また、キャリア芯材表面に、溶剤で希釈された樹脂を被覆させる方法は、浸漬法、スプレー法、ハケ塗り法、混練法等により塗布され、その後、溶剤を揮発させる。なお、このような溶剤を用いた湿式法ではなく、乾式法によってキャリア芯材表面に樹脂粉を被覆することも可能である。

【0025】樹脂をキャリア芯材表面に被覆後、焼付す

る場合は、外部加熱方式または内部加熱方式のいずれでもよく、例えば固定式または流動式電気炉、ロータリー電気炉、バーナー炉でもよく、もしくはマイクロウェーブによる焼付でもよい。焼付の温度は使用する樹脂により異なるが、融点またはガラス転移点以上の温度は必要であり、また熱硬化性樹脂または縮合型樹脂では、十分硬化が進む温度まで上げる必要がある。

【0026】このようにして、キャリア芯材表面に樹脂が被覆、焼付けされた後、冷却され、解砕、粒度調整を経て樹脂コーティングキャリアが得られる。

【0027】本発明のフェライトキャリアは、トナーと混合して二成分現像剤として用いられる。ここに用いられるトナーとしては、結着樹脂中の着色剤等を分散させたものである。トナーに使用する結着樹脂としては、特に限定されるものではないが、ポリスチレン、クロロポリスチレン、スチレン-クロロスチレン共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸共重合体、さらにはロジン変性マレイン酸樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリウレタン樹脂等が挙げられる。これらは単独または混合して用いられる。

【0028】本発明に用いることのできる荷電制御剤としては、任意の適当なものを用いることができる。例えば正荷電性トナー用としては、ニグロシン系染料、4級アンモニウム塩等があり、負荷電性トナー用としては、含金属モノアゾ染料等が挙げられる。

【0029】着色体としては、従来より知られている染料および/または顔料が使用可能である。例えばカーボンブラック、フタロシアニンブルー、パーマネントレッド、クロムイエロー、フタロシアニングリーン等を使用することができる。この着色剤の含有量は結着樹脂100wt%に対し、0.5~10wt%程度でよい。その他、トナーの流動性、耐凝集性向上のためシリカ微粉体、チタニア等の如き外添剤をトナー粒子に応じて加えることができる。

【0030】トナーの製造方法は特に限定されるものではなく、例えば結着樹脂、荷電制御剤、着色剤をヘンシェルミキサー等の混合機で十分混合し、次いで、二軸押出機等で熔融混練し、冷却後、粉碎、分級し、外添剤を添加後、ミキサー等で混合することにより得ることができる。

【0031】

【実施例】以下、実施例等により本発明をさらに具体的に説明する。

#### 実施例1~4

Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 14.0mol%、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 77.0mol%、Mg(OH)<sub>2</sub> 6.8mol%およびCaCO<sub>3</sub> 2.2mol%を湿式ボールミルで5時間粉碎、混合し、乾燥させた後、900℃で1時間保持し、仮焼成を行なった。これを湿式ボールミルで7時間粉碎し、3μ

m以下とした。このスラリーに分散剤およびバインダーを適量添加し、次いでスプレードライヤーにより造粒、乾燥し、電気炉にて、1240℃で4時間保持し、本焼成を行なった。その後、解砕し、さらに分級して平均粒径50 $\mu$ mのフェライト粒子の芯材を得た。

【0032】この造粒フェライト粒子の成分分析を行なったところLi<sub>2</sub>O13.3mol%、MgO6.5mol%、CaO2.0mol%、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>78.2mol%であった(実施例1)。

【0033】実施例2、3および4は、実施例1とまったく同様の方法により、Li<sub>2</sub>OおよびFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の組成比率を変え、CaCO<sub>3</sub>を加えずさらに所定量のMg(OH)<sub>2</sub>を添加したリチウムフェライトキャリアを得た(実施例2、3、4)。

【0034】これらのフェライト粒子を芯材とし、シリコン系樹脂(商品名:SR-2411、固形分20wt%、東レ・ダウコーニング・シリコン社製)をトルエン溶剤に溶解させ、流動床を用いてキャリア芯材に対し0.6wt%コーティングし、さらに250℃で3時間焼付を行ない、上記樹脂によって被覆されたフェライトキャリアを得た。

【0035】このようにして樹脂被覆されたリチウムフェライトキャリアについて、以下の耐久試験を行った。

【0036】[耐久試験における帯電量変化の測定]帯電量変化の測定は、50ccのガラス瓶にキャリア27.78gとトナー(東芝レオドライ9230用トナー)2.22gを入れ、(ボールミル)を90rpmにて攪拌を行い、東芝ケミカル社製のブローオフ帯電量測定装置を用いて帯電量の測定を行った。

【0037】耐久試験における帯電量変化は、高温高湿(30℃、80%RH)下において90rpmにて2分攪拌後の帯電量(A)と30時間攪拌後の帯電量(B)の測定を行ない、 $(1-B/A) \times 100$ (%)により

変化率を求めた。

【0038】これらの得られた結果を表1に示す。

#### 比較例1~4

実施例1と同様の方法により、アルカリ土類金属酸化物を置換しないLi<sub>2</sub>OおよびFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の組成比率の異なるリチウムフェライトキャリアを得た。これらのフェライト粒子を芯材とし、実施例1と同様の方法により樹脂被覆されたリチウムフェライトキャリアを得た。

【0039】帯電量の変化は、上記キャリア27.78gと実施例1で用いたトナーと同じトナー2.22gからなる現像剤を50ccのガラス瓶に入れて測定した。この現像剤を実施例1と同じ方法で耐久試験を行い、帯電量変化率を求めた。

【0040】これらの得られた結果を表1に示す。

#### 比較例5

CuO19.5mol%、ZnO26.5mol%、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>54mol%を用い、実施例1と同様の方法により平均粒径50 $\mu$ mのCu-Znフェライト粒子の芯材を得た。

【0041】この造粒フェライトの成分分析をしたところ、CuO20.0mol%、ZnO25.0mol%、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>55.0mol%であった。

【0042】このフェライト粒子を芯材とし、実施例1で使用したのと同じ樹脂を用い、同様の方法および同一樹脂量でコーティングし、焼付を行ないフェライトキャリアを得た。帯電量の変化は、上記Cu-Znフェライトキャリア27.78gと実施例1で用いたトナーと同じトナー2.22gからなる現像剤を50ccのガラス瓶に入れて測定した。この現像剤を実施例1と同じ方法で耐久試験を行い、帯電量変化率を求めた。これらの得られた結果を表1に示す。

【0043】

【表1】

	組成(mol%)				2分攪拌後(A)と30時間攪拌後(B)の変化率 (1-B/A)×100(%)
	Li <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	
実施例1	13.3	78.2	6.5	2.0	40
実施例2	13.3	80.0	6.7		43
実施例3	16.7	78.6	4.7		70
実施例4	5.0	83.5	6.5	5.0	35
比較例1	13.3	86.7			50
比較例2	16.7	83.3			75
比較例3	18.0	82.0			83
比較例4	21.4	78.6			87
比較例5	Cu-Zn フェライト CuO:20.0 ZnO:25.0 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :55.0				80

## 実施例5～10

実施例1とまったく同様に、 $\text{Li}_2\text{O}$ および $\text{Fe}_2\text{O}_3$ の組成比率を変え、さらに所定量のアルカリ土類金属酸化物になるように、アルカリ土類金属添加物を加えたりチウムフェライトキャリアを得た。

【0044】これらのフェライト粒子を芯材とし、実施例1と同様の方法により樹脂被覆されたリチウムフェライトキャリアを得た。

【0045】このようにして樹脂被覆されたリチウムフェライトキャリアについて、環境変動における帯電率変化率を求めた。

【0046】〔環境変動における帯電率変化〕樹脂被覆されたリチウムフェライトキャリアについて、耐久試験における帯電率変化の測定と同様な方法で現像剤を作り（ただし、ボールミルの攪拌時間は30分間）10℃、20%RHの環境条件下で24時間放置後の帯電率（QLL）および30℃、80%RHの環境条件下で24時間放置後の帯電率（QHH）を測定し、その差 $\Delta Q$ ：

$$\Delta Q = Q_{LL} - Q_{HH} (\mu\text{c/g})$$

を求め、帯電率の環境依存性を評価した。

【0047】これらの得られた結果を表2に示す。

## 比較例6～9

実施例1と同様の方法により、アルカリ土類金属酸化物を置換しない $\text{Li}_2\text{O}$ および $\text{Fe}_2\text{O}_3$ の組成比率の異なるリチウムフェライトキャリアを得た（比較例6～8）。また、実施例7と同様の方法により、 $\text{BaO}$ の代わりに、 $\text{MnO}$ を加えたりチウムフェライトキャリアを得た（比較例9）。これらのフェライト粒子を芯材とし、実施例1と同様の方法により樹脂被覆されたリチウムフェライトキャリアを得た。

【0048】このようにして樹脂被覆されたリチウムフェライトキャリアを実施例5～10とまったく同様な方法で現像剤を作り、環境変動における帯電率変化率を求めた。

【0049】これらの得られた結果を表2に示す。

## 比較例10

比較例5により得られた樹脂被覆されたCu-Znフェライト粒子について実施例5～10とまったく同様な方法で現像剤を作り、環境変動における帯電率変化率を求めた。

【0050】この得られた結果を表2に示す。

【0051】

【表2】

	組成 (mol %)							帯電率差 ( $\mu\text{c/g}$ ) L/L-H/H
	$\text{Li}_2\text{O}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{MgO}$	$\text{CaO}$	$\text{BaO}$	$\text{SrO}$	$\text{MnO}$	
実施例5	5.0	83.5	6.5	5.0				2.7
実施例6	13.3	78.2	6.5	2.0				3.0
実施例7	13.3	80.0	6.7					3.1
実施例8	16.7	78.6	4.7					3.8
実施例9	16.7	78.6			4.7			4.0
実施例10	16.7	78.6				4.7		3.9
比較例6	13.3	86.7						5.3
比較例7	16.7	83.3						6.2
比較例8	18.0	82.0						8.5
比較例9	16.7	78.6					4.7	6.4
比較例10	Cu-Znフェライト CuO:20.0 ZnO:25.0 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ :55.0							5.5

L/L: 低温低湿 10℃×20%RH

H/H: 高温高湿 30℃×80%RH

## 実施例11～25

実施例1と同様に、表3に示されるように、 $\text{Li}_2\text{O}$ および $\text{Fe}_2\text{O}_3$ の組成比率を変え、さらに所定量のアルカリ土類金属酸化物になるように、アルカリ土類金属添加物を加え、リチウムフェライトキャリアを得た。

【0052】このようにして得られたフェライト粒子を芯材とし、実施例1で使用したのと同じ樹脂を用い、

同様の方法および同一樹脂量でコーティングし、焼付を行ないフェライトキャリアを得た。

【0053】このようにして樹脂被覆されたLi系フェライトキャリアについて、飛散量の試験を行った。

【0054】飛散量の試験方法は、試料600gを東芝社製のレオドライ7610複写機用の現像ボックスに入れ、モーターにて回転数158rpmで5分間攪拌した

際、現像ボックスより飛散した試料を回収し、秤量して求めた。

【0056】

【表3】

【0055】これらの得られた結果を表3に示す。

No.	組 成 ( m o l % )												キャリアの磁化 (emu/g) 3000 Oe 時	飛散量 (mg)
	Li <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	BaO	SrO	CuO	MnO	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		
実施例11	12.0	83.3	2.5										59	58.0
実施例12	12.0	83.3	4.7										61	46.0
実施例13	12.0	78.6	4.7	4.7									62	8.2
実施例14	12.0	83.3			4.7								44	7.0
実施例15	12.0	83.3				4.7							51	4.0
比較例11	12.0	83.3					4.7						59	621.0
比較例12	12.0	83.3						4.7					55	1823.0
比較例13	12.0	83.3								4.7			50	2380.0
比較例14	12.0	83.3									4.7		48	585.0
比較例15	12.0	83.3										4.7	16	*
実施例16	13.3	79.2	6.5	1.0									60	15.0
実施例17	13.3	78.2	6.5	2.0									61	25.0
実施例18	13.3	80.0	6.7										60	17.0
実施例19	13.3	78.7	6.7			1.3							56	12.5
実施例20	13.3	74.0	6.7	4.7		1.3							60	10.0
実施例21	13.3	76.7	10.0										55	7.0
比較例16	13.3	86.7											62	531.0
比較例17	13.3	86.7						4.7					58	1151.0
実施例22	16.7	78.6	4.7										58	24.0
実施例23	16.7	78.6		4.7									68	31.0
実施例24	16.7	78.6			4.7								43	3.0
実施例25	16.7	78.6				4.7							49	6.0
比較例18	16.7	83.3											63	51.0
比較例19	16.7	78.6					4.7						58	60.0
比較例20	16.7	78.6						4.7					61	144.0
比較例21	16.7	78.6							4.7				58	284.0
比較例22	16.7	78.6								4.7			61	67.0
比較例23	16.7	78.6									4.7		51	68.0
比較例24	16.7	78.6										4.7	39	*
比較例25	Cu-Zn フェライト CuO:20.0 ZnO:25.0 FeO:55.0												62	58.0

\*焼成時形状がくずれテストできず

#### 比較例 11～24

実施例1と同様にして、表3に示されるように、Li<sub>2</sub>OおよびFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の組成比率を変え（比較例16、18）、さらにこのリチウムフェライトにCuO、MnO、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>等の酸化物を微量混入させたリチウムフェライトキャリアを得た（比較例11～15、17、19～24）。

【0057】このようにして得られたフェライト粒子を芯材とし、実施例1で使用したのと同じ樹脂を用い、同様の方法および同一樹脂量でコーティングし、焼付を行ないフェライトキャリアを得た。

【0058】このようにして樹脂被覆されたLi系フェライトキャリアについて、実施例9～23と同様に飛散量の試験を行った。

【0059】これらの得られた結果を表3に示す。

#### 比較例 25

比較例5により得られた樹脂被覆されたCu-Znフェライト粒子について実施例9～23と全く同様に環境変動における帯電量変化率を求めた。この得られた結果を表3に示す。

【0060】比較例11～25から明らかなようにLi<sub>2</sub>O量が減少するに従って飛散量が増加する傾向にあり、さらに実施例9～23と比較例11～25を対比するとLi<sub>2</sub>Oのmol%が同一の場合アルカリ土類金属

酸化物を含有する組成のLi系フェライトキャリア飛散量が、その他の組成のものと比較し特に減少していることが認められる。

【0061】

【発明の効果】以上説明したように、Li<sub>2</sub>O量を所定濃度に制御したリチウム系フェライト粒子芯材において、さらに所定量のアルカリ土類金属酸化物を置換した

本発明の電子写真現像用リチウムフェライトキャリアにより、従来のフェライト粒子に比べて耐久性を同等以上に維持できて、かつ周囲環境に対する安定性に優れた電子写真現像剤用キャリアが得られる。また、本発明の電子写真現像用リチウムフェライトキャリアによって、現像に際して所望の画質特性を得るために幅の広い設計ができると共に、厳しい環境規制にも充分対応できる。

フロントページの続き

(72)発明者 尾形 正広  
千葉県柏市十余二217番地パウダーテック株式会社内  
(72)発明者 清水 宏一  
千葉県柏市十余二217番地パウダーテック株式会社内

(56)参考文献 特開 昭59-111158 (JP, A)  
特開 昭59-111162 (JP, A)  
特開 昭60-76753 (JP, A)  
特開 昭61-117568 (JP, A)  
特開 昭62-297857 (JP, A)  
特開 昭50-56946 (JP, A)  
特開 昭61-7851 (JP, A)  
特開 昭47-29896 (JP, A)  
特開 平5-121077 (JP, A)  
特表 平8-511108 (JP, A)

(58)調査した分野(Int. Cl.<sup>7</sup>, DB名)

G03G 9/08, 9/10